

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325961

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-124595

(22)出願日 平成4年(1992)5月18日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 鎌内 正治

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電  
線工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 リチウム電池

(57)【要約】

【目的】 高電気容量を有し、高起電力、高放電圧を発生し、高エネルギー密度がえられるリチウム電池を提供すること。

【構成】 金属リチウムまたはその合金よりなる負極体と、正極体と、電解質とで構成されるリチウム電池であって、上記正極体の活物質が少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物よりなることを特徴とする。

【効果】 正極体に取り込むLi<sup>+</sup>量を増加させることができ、正極体の単位重量当たりに取り込むLi<sup>+</sup>量が多くできるので、高電気容量を有し、高起電力、高放電電圧を発生する高エネルギー密度のリチウム電池がえられる。

REST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムまたはその合金よりなる負極体と、正極体と、電解質とで構成されるリチウム電池であって、上記正極体の活物質が少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物よりなることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物が、一般式： $Mn_xP_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ) で表されるものである請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物が、一般式： $Li_xMn_AP_BO_z$  (ただし、yは正の数、 $0 < A < 2$ 、 $0 < B < 2$ 、 $1 < z \leq 4$ である。) で表されるものである請求項1記載のリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム電池に関し、詳しくは高容量の正極体を有し、高起電力、高放電電圧を発生し、高エネルギー密度がえられるリチウム電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム電池は、使用温度範囲が広く、放電電圧が安定で、自己放電率が極めて小さいという数々の長所を有する高エネルギー密度電池として知られている。このような高エネルギー密度電池として、従来  $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_3O_8$  等を正極活物質とする  $Li^{+}$ 挿入型正極体を用いたリチウム電池が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記の活物質を正極体に用いたリチウム電池では、負極に対して正極体の容量が非常に小さく、また、放電電圧も 3~4V である。市場では、より高エネルギー密度の電池が要望され、エネルギー密度を高くするには電圧が高いほど有利である。

【0004】 本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、高容量の正極体を有し、高起電力、高放電電圧を発生する高エネルギー密度のリチウム電池を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために種々研究を重ねた結果、正極活物質としてイオン半径が小さい物質を使用する程、起電力が高くなる傾向があることを見出した。就中、リンが活物質として本来適した物性を備えていること、さらに起電力をより高くし得ることが判明した。この理由は明らかではないが、本発明は上記知見に基づいて、従来のマンガンの一部をリンと置換することで、上記目的を達成することに成功し、本発明を完成した。

2

【0006】 即ち、本発明のリチウム電池は、金属リチウムまたはその合金よりなる負極体と、正極体と、電解質とで構成されるリチウム電池であって、上記正極体の活物質が少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物よりなることを特徴とする。

## 【0007】

【作用】 上記構成によれば、マンガンの一部をリンと置換した正極活物質を用いるので、リチウム電池の起電力や、放電電圧を高くすることができる。また、式量が小さいリンを複合させた正極活物質を用いるので、正極体の質量を軽くできるため、正極体の単位重量当たりに取り込む  $Li^{+}$ 量が多くなり、正極体の容量を大きくできる。したがって、リチウム電池の放電電圧、放電容量を高くすることができ、リチウム電池を高エネルギー密度のものとすることができます。

【0008】 以下、本発明を図面に基づき詳細に説明する。図1はリチウム電池の基本構成を示す模式図である。同図において、Dはリチウム電池で、正極2と負極1との間にセバレータ3を介在させ、上記正極2の外側面に圧着した集電体5aに接着する正極缶7と、負極1の外側面に圧着した集電体5bに接着する負極キャップ6とを絶縁体8で封止した構成としている。

【0009】 上記正極体2は、正極活物質と、アセチレンブラックやケッテンブラック等の導電材料と、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等の接着剤とから形成される。

【0010】 本発明では、上記正極活物質として、少なくともマンガンおよびリンを含有する複合酸化物からなるもの、例えば、一般式、 $Mn_xP_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ) で表されるマンガン・リン複合酸化物または一般式、 $Li_xMn_AP_BO_z$  (yは正の数、 $0 < A < 2$ 、 $0 < B < 2$ 、 $1 < z \leq 4$ である。) で表されるリチウム・マンガン・リン複合酸化物、具体的には、 $Li_xMn_{2-x}P_1O_4$  (yは正の数、 $0 < K < 2$ ) または  $Li_xMn_{1-x}P_1O_2$  (yは正の数、 $0 < K < 1$ ) あるいは  $Li_xMn_{1-x}P_1O_3$  (yは正の数、 $0 < K < 1$ ) で表されるリチウム・マンガン・リン複合酸化物を用いることを特徴とする。

【0011】 上記、マンガン・リン複合酸化物としては、例えば  $Mn_{0.6}P_{0.6}O_2$ 、 $Mn_{0.2}P_{0.8}O_2$ 、 $Mn_{0.8}P_{0.2}O_2$  などが挙げられる。また、リチウム・マンガン・リン複合酸化物としては、例えば  $Li_xMn_xP_1O_4$ 、 $Li_xMn_{0.4}P_{1.6}O_4$ 、 $Li_xMn_{1.6}P_{0.4}O_4$ 、 $Li_xMn_{0.6}P_{0.6}O_3$ 、 $Li_xMn_{0.2}P_{0.8}O_3$ 、 $Li_xMn_{0.8}P_{0.2}O_3$  などが挙げられる。

【0012】 上記正極活物質は、従来のセラミック製法が用いられ、固相法、焼結法、ソルーゲル法、CVD 法、PVD 法、溶射法、熱分解法等の方法で製造される。

【0013】 上記正極活物質では、従来の活物質に使用

されているマンガンの一部を、マンガンよりもイオン径が小さいリンで置換したので、起電力を大きくでき、かつ、正極体の容量を大きくできる。また、正極体2は上記正極活物質を主体に含有するので、その質量が軽くなつて正極体の単位重量当たりに取り込むLi<sup>+</sup>量を増加させることができる。

【0014】上記正極体2は、前記正極体用組成物を圧縮成形、ロール成形等の公知の適当な方法で任意の形状、大きさに成形される。

【0015】一方、上記負極体1は、金属リチウムまたはLi-AI, Li-C, Li-Al-Mg等のリチウム合金を圧縮成形、ロール成形等の方法で任意の形状、大きさに成形して使用される。

【0016】本発明では、電解質として塩類を有機溶媒に溶解させた電解液や固体電解質が使用できる。電解質が電解液の場合、この塩類としては、LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N等が使用でき、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびこれらの混合物等の有機溶媒に溶解させて濃度0.1~3モル/リットルに調製して使用される。

【0017】この電解液は、多孔性ポリマーやガラスフィルタのようなセパレータ3に含浸あるいは充填させて、電解質として使用される。

【0018】電解質が固体電解質の場合、上記塩類をポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド等やこれらの誘導体、混合物、複合体等に混合して使用される。この固体電解質は、正極2と負極1とのセパレータ3を兼ねる。

【0019】上記構成とすることにより、リチウム電池は、高起電力、高放電電圧を発生するものとなる。また、エネルギー密度が高いものとなる。なお、本発明では、正極、セパレータ（あるいは固体電解質）、負極等をロール状に巻く構成とすることにより、さらに高容量のリチウム二次電池を製造できる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を示し本発明をより具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものでないことは言うまでもない。

#### 実施例1

（正極活物質の製造）電解二酸化マンガンとリン含有率8.5%のリン酸とを、原子比でMn:P=1:1となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミニナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、マンガン・リン複合酸化物（正極活物質a）

10

20

20

30

30

40

40

50

を製造した。

【0021】（正極体の作製）十分に粉碎し粒度約20μm以下とした上記正極活物質a 8重量部、アセチレンブラック1重量部、テフロン粉末1重量部を十分に混合して正極合剤を調製した。ついで、この正極合剤100mgをニッケルメッシュ上にプレス成形して、直径2.0mm、厚さ1.0mmの円板状正極体を作製した。

【0022】（負極体の作製）厚さ1.0mmの金属リチウムシートを、直径2.0.0mmに打ち抜き、片面にニッケルメッシュ5を押着して円板状負極体を作製した。

【0023】（セパレータの作製）厚さ0.5mmの多孔性ポリプロピレンフィルムを、直径2.5.0mmに打ち抜き、円板状セパレータを作製した。

【0024】（電解液の調製）含水量を50ppm以下に調製したプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合物に、1モル/リットルの過塩素酸リチウムを溶解して電解液を調製した。

【0025】（リチウム電池の作製）上記作製した正極体、負極体およびセパレータを、図1に示す構成に組立て、正極体2にはステンレス製缶7を、負極体1にはステンレス製キャップ6をそれぞれ押着させて取り付け、前記電解液を上記正極缶7と負極キャップ6とで形成される容器内に注入した後、ガスケット8で封止してリチウム電池Dを作製した。

【0026】上記リチウム電池Dは充電状態にあるので、まず完全に放電させた後、0.5mAの定電流で充電し、ついで、0.5mAの定電流で放電させて、その放電電圧と放電容量との関係をグラフにプロットした結果、図2で示す通りであった。

【0027】比較例1

（正極活物質の製造）電解二酸化マンガンを、空気雰囲気中で360℃、5時間加熱処理を行い、マンガン酸化物（正極活物質b）を製造した。

【0028】（リチウム電池の作製）正極体2として上記で製造した正極活物質bを使用したものに替える以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。このリチウム電池も、充電状態があるので、まず完全に放電させた後に、0.5mAの定電流で放電して、実施例1と同様にその放電特性を測定したところ、図2で示す通りであった。

【0029】図2から明らかなように、実施例1のリチウム電池は、比較例1のものに比べて高放電電圧を発生し、しかも放電容量に優れるものであった。

【0030】実施例2~3

マンガン・リン複合酸化物のマンガンとリンの原子比を表1に示すように変量させる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。それぞれのリチウム電池を、実施例1と同様に充電してから、その放電特性を測定したところ、表1に示す結果となった。

50 【0031】

【表1】

正極体構成成				放電特性			
正極活物質 原子比 Mn : P	配合量 (mg)	導電材料 アセチレン ブラック (mg)	PTFE (mg)	放電電圧(V)		20時間後 全放電容量 (mAh)	
				初期値	10時間後		
実施例1	1	1	80	10	4.0	3.1	2.8
実施例2	2	8	80	10	4.2	3.2	2.9
実施例3	8	2	80	10	3.9	3.0	2.8
比較例1	1	—	80	10	3.6	2.8	2.5

ただし、PTFEはポリテトラフルオロエチレンである。

【0032】表1から明らかなように、実施例1～3でえられるリチウム電池は、比較例1でえられるものに比べていずれも高放電電圧を発生し、しかも放電容量に優れるものであった。

#### 【0033】実施例4

(正極活物質の製造) 炭酸リチウムと四酸化三マンガンとリン含有率8.5%のリン酸とを、原子比でL1 : Mn : P = 1 : 1 : 1となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、リチウム・マンガン・リン複合酸化物(正極活物質c)を製造した。

【0034】(リチウム電池の作製) 正極体2として上記で製造した正極活物質cを使用したものに替える以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。

はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。

【0035】上記リチウム電池を、0.5mAの定電流で充電を行った後、放電させてその放電電圧と放電容量との関係をグラフにプロットした結果、図3で示す通りであった。

#### 【0036】比較例2

(正極活物質の製造) 炭酸リチウムと四酸化三マンガンとを、原子比でL1 : Mn = 1 : 2となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、リチウム・マンガン複合酸化物(正極活物質d)を製造した。

10

【0037】(リチウム電池の作製) 正極体2として上記で製造した正極活物質dを使用したものに替える以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。このリチウム電池は、充電状態にあるので、まず完全に放電させた後に、0.5mAの定電流で充電して、実施例1と同様にその放電特性を測定したところ、図3で示す通りであった。

20

【0038】図3から明らかなように、実施例4のリチウム電池は、比較例2のものに比べて高放電電圧を発生し、しかも放電容量に優れるものであった。

#### 【0039】実施例5～6

リチウム・マンガン・リン複合酸化物のリチウムとマンガンとリンの原子比を表2に示すように変量させる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。それぞれのリチウム電池を、実施例1と同様に充電してから、その放電特性を測定したところ、表2に示す結果となった。

30

#### 【0040】

#### 【表2】

正極体構成組成				放電特性						
正極活物質			導電材料	接着剤	放電電圧(V)			全放電容量 (mAh)		
原子比	Li	Mn	P	配合量 (mg)	アセチレン ブラック (mg)	PTFE	初期値	10時間後	20時間後	30時間後
実施例 4	1	1	1	80	10	10	4.8	4.3	3.3	3.2
実施例 5	5	2	8	80	10	10	4.9	4.4	3.4	3.3
実施例 6	5	8	2	80	10	10	4.7	4.2	3.3	3.1
比較例 2	1	2	—	80	10	10	4.3	4.0	3.0	2.0 未満

ただし、PTFEはポリテトラフルオロエチレンである。

【0041】表2から明らかなように、実施例4～6でえられるリチウム電池は、比較例2でえられるものに比べて、いずれも高放電電圧を発生し、しかも放電容量に優れるものであった。

【0042】実施例7

(正極活物質の製造) 炭酸リチウムと電解二酸化マンガンとリン含有率8.5%のリン酸とを、原子比でLi:Mn:P=2:1:1となる量をそれぞれ秤量して十分に 50

混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、リチウム・マンガン・リン複合酸化物(正極活物質e)を製造した。

【0043】(リチウム電池の作製) 正極体2として上記で製造した正極活物質eを使用したものに替える以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。上記リチウム電池を、0.5mAの定電流で充電を行った後、放電させてその放電電圧と放電容量との関係をグラフにプロットした結果、図2の実施例1のものとほぼ同様であった。

【0044】比較例3

(正極活物質の製造) 炭酸リチウムと電解二酸化マンガンとを、原子比でLi:Mn=1:1となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、リチウム・マンガン複合酸化物(正極活物質f)を製造した。

【0045】(リチウム電池の作製) 正極体2として上記で製造した正極活物質fを使用したものに替える以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。このリチウム電池は充電状態があるので、まず完全に充電させた後に0.5mAの定電流で充電を行った後、実施例1と同様にその放電特性を測定したところ、図2の比較例1のものとほぼ同様であった。

【0046】このように、実施例7のリチウム電池は、比較例3のものに比べていずれも高放電電圧を発生し、しかも放電容量に優れるものであった。

【0047】実施例8～9

リチウム・マンガン・リン複合酸化物のリチウムとマンガンとリンの原子比を表3に示すように変量させる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。それぞれのリチウム電池を、実施例1と同様に充電してから、その放電特性を測定したところ、表3に示す結果となった。

【0048】

【表3】

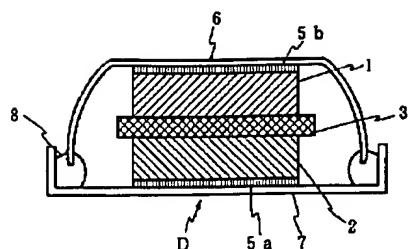
9

10

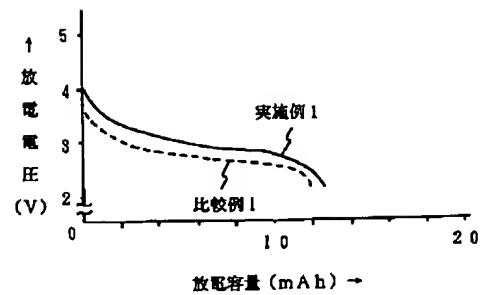
正極体構成成	放電特性							
	正極活物質			導電材料	結着剤			
	原子比	配合量 (mg)	アセチレン ブラック (mg)	PTFE (mg)	初期値	10時間後	20時間後	30時間後
実施例 7	2	1	8.0	1.0	1.0	4.0	3.1	2.8
実施例 8	5	1	4.0	1.0	1.0	4.2	3.2	2.9
実施例 9	5	4	1.0	1.0	1.0	3.9	3.0	2.8
比較例 3	1	1	—	8.0	1.0	1.0	3.6	2.5

ただし、PTFEはポリテトラフルオロエチレンである。

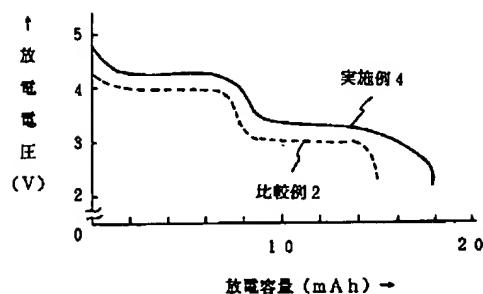
【図1】



【図2】



【図3】



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009739348     \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-019199/199403

XRAM Acc No: C94-008920

XRPX Acc No: N94-014678

Lithium battery - uses metallic lithium@ cathode and manganese- and phosphorus-contg. oxide anode active material   NoAbstract

Patent Assignee: MITSUBISHI CABLE IND LTD (DAIE )

Number of Countries: 001   Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5325961	A	19931210	JP 92124595	A	19920518	199403 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92124595 A 19920518

Patent Details:

Patent No	Kind	LaN Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5325961	A	7	H01M-004/58	

Title Terms: LITHIUM; BATTERY; METALLIC; LITHIUM; CATHODE; MANGANESE; PHOSPHORUS; CONTAIN; OXIDE; ANODE; ACTIVE; MATERIAL; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/58

File Segment: CPI; EPI

?

### Status: Signing Off...

logoff